Krystallographische Untersuchungen von Terpenderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Paul Beyer
aus Sprottau.

Breslau.
Druck von Grass, Barth und Comp. (W. Friedrich).

1890

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0109

Bei seinen Arbeiten über die Terpene und ihre Derivate*) ist von Herrn Prof. O. Wallach eine Reihe gut krystallisierter Verbindungen dargestellt und wie früher**) Herrn Prof. C. Hintze zur krystallographischen Untersuchung übergeben worden. Letzterer hatte die Güte, mir die Bearbeitung derselben zu überlassen, deren Resultate im Folgenden mitgeteilt werden sollen. Die untersuchten Verbindungen sind folgende:

I. α-Rechts- und Links-Limonen-Nitrosochlorid,
II. Rechts- und Links-Carvoxim,
III. Nitrosodipenten,
IV. Nitrosoterpen aus Rechts- und Linkspinen,
V. Rechts- und Links-Limonen-α-Nitrol-Piperidid,
VI. Rechts- und Links-Limonen-β-Nitrol-Piperidid,
VII. Limonen-α-Nitrolanilid aus Limonen-Nitrosochlorid,
VIII. Benzoylverbindung aus Rechts-Limonen-Nitrosochlorid,
IX. Rechts- und Links-Pinen-Nitrolbenzylamin,
X. α-Dipenten-Nitrolbenzylamin,
XI. Sylvestren-Nitrolbenzylamin,
XII. Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid,
XIII. Hydrochlor-Dipenten-Nitrolanilid,
XIV. Hydrochlor-Limonen-Nitrol-p-toluidid,
XV. Pinol-Dibromid,
XVI. Pinol-Nitrol-Piperidin.

---

*) Liebig's Annalen der Chemie 225, 291; 227, 279; 230, 225; 238, 78; 239, 1; 241, 315; 245, 241; 246, 221; 246, 265; 252, 94; 253, 249.

**) Vergl. C. Hintze, Krystallographische Beziehungen der Terpen-Tetrabromide (Groth's Zeitschrift für Krystallographie 1885, 10, 252). — C. Hintze, Krystallograpische Beziehungen von Terpenverbindungen (ebenda 1888, 13, 321). — F. Krantz, Krystallographische Untersuchungen von Nitrolaminbasen u. verwandten Körpern — darunter vier Terpenderivate — (ebenda 1888, 14, 456).

I. α-Rechts- und Links-Limonen-Nitrosochlorid.

$C_{10}H_{16}NO.Cl.$

Schmelzpunkt 103°.

Das Rechts- resp. Links-Limonen wird mit Amylnitrit und Eisessig versetzt, und dem gut abgekühlten Gemenge in kleinern Partieen Salzsäure, Alkohol und Eisessig hinzugefügt. Das entstehende Rohprodukt, ein Gemenge von α- und β-Nitrosochlorid, wird von der β-Verbindung befreit durch Digerieren mit Chloroform, welches die α-Verbindung löst. Aus der filtrierten Lösung fällt Methylalkohol die α-Verbindung. (Wallach, Ann. d. Chem. 252, 111.)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}78434 : 1 : 1{,}0395$$
$$\beta = 78^0\,48\tfrac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $m = (110)\infty P$

$c = (001)0P$ $\quad b = (010)\infty\breve{P}\infty$

$q = (011)\breve{P}\infty$ $\quad x = (\bar{1}01)\breve{P}\infty$.

		Berechnet	Beobachtet
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	—	*75° 9′
$m : b$	$= 110 : 010 =$	52° 25′	52° 52′ app.
$m : c$	$= 110 : 001 =$	—	*81° 9′
$c : q$	$= 001 : 011 =$	—	*45° 33½′
$q : q$	$= 011 : 0\bar{1}1 =$	88° 53′	—
$[a : q$	$= 100 : 011 =$	82° 11′]	—
$m : q$	$= 110 : 011 =$	57° 6′	57° 8′
$m : q$	$= \bar{1}10 : 011 =$	70° 32′	70° 32′
$c : x$	$= 001 : \bar{1}01 =$	60° 15′	60° 19′
$[a : x$	$= 100 : 10\bar{1} =$	40° 56′]	—
$m : x$	$= 110 : 10\bar{1} =$	53°	53° 4′
$q : x$	$= 011 : \bar{1}01 =$	69° 41′	69° 37′.

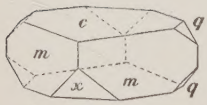

Fig. 1.

Die farblosen Krystalle sind meist tafelartig nach der Basis c (001) ausgebildet und zeigen die auftretenden Formen vollflächig. Fig. 1.

An diesen Krystallen war die Symmetrieebene als Fläche nicht vorhanden. Einzelne Krystalle, sowohl des Rechts- als auch des Links-Limonen, waren aber ausgesprochen hemimorph ausgebildet in dem Sinne, daß bei der gewählten Aufstellung die Fläche des Klinodomas q (001), zu denen sich dann auch die Symmetrieebene gesellte, bei den Krystallen des Rechtspräparats nur auf der linken Seite, bei denen des Links-

präparats nur auf der rechten Seite auftrat. Einige Krystalle waren tafelartig nach einer Prismenfläche verzerrt.

In den Winkeln stimmten die Rechts- und Linkskrystalle überein, wie nachfolgende kleine Vergleichstabelle zeigt:

		Rechtspräp.	Linkspräp.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0$	75° 5′	75° 9′
$m : c$	$= 110 : 001$	81° 8′	81° 9′
$c : q$	$= 001 : 011$	45° 38′	45° 33½′
$c : x$	$= 001 : \bar{1}01$	60° 19′	60° 15′
$m : x$	$= 110 : 10\bar{1}$	53° 4′	53′.

Beim Umkrystallisieren des Rechtspräparats entstanden gelegentlich Zwillinge nach $a(100)\infty\breve{P}\infty$, welche ganz in der Art der sogenannten Karlsbader Zwillinge des Feldspaths verwachsen waren und die Formen $m(110)$, $c(001)$, $x(\bar{1}01)$ zeigten.

$c : \underline{c} = 001 : \underline{001} = 22° 23'$, gemessen 21° 54′.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, bildet mit der Vertikalen nach hinten im Sinne eines negativen Hemidomas einen Winkel von

Li	*Na*	*Tl*
7° 19′	4° 50′	4° 36′

Da also die Mittellinie mit der Normalen zur Basis nach hinten nur Winkel von

3° 52′	6° 22′	6° 36′

für jene drei Farben bildet, so konnte durch eine Krystallplatte nach der Basis der spitze Axenwinkel gemessen werden und wurde gefunden

		am Rechtspräp.	am Linkspräp.
$2Ha$	für *Li*	60° 24′	60° 50′
	Na	63° 3′	62° 42′
	Tl	65° 16′	65° 13′.

Aus den Brechungsindices

	Li	*Na*	*Tl*
n	= 1,4647	1,4678	1,4708

des hier, wie bei allen folgenden Bestimmungen angewandten Öles folgt:

		am Rechtspräp.	am Linkspräp.
$2E$	für *Li*	94° 54′	95° 43′
	Na	100° 15′	99° 34′
	Tl	104° 57′	104° 51′.

II. Rechts- und Links-Carvoxim.

$C_{10}H_{15}NO$.

Schmelzpunkt 72°.

Das Rechts-Limonen-Nitrosochlorid geht beim Kochen mit alkoholischem Kali durch Salzsäureabspaltung in Links-Carvoxim über, während durch Umsetzung mit Hydroxylamin Rechts-Carvoxim gebildet wird (Wallach, Ann. der Chemie 245, 256 und 246, 226). Die krystallographische Identität resp. Winkelgleichheit von Rechts- und Links-Carvoxim war schon im vorigen Sommer auf Veranlassung von Prof. Wallach durch Prof. Hintze untersucht und constatirt worden, ohne daß genauere Angaben darüber veröffentlicht wurden, welche daher im Folgenden gegeben werden sollen. Das Carvoxim ist übrigens auch schon in den von Tilden als „Nitrosoterpen" dargestellten Krystallen von Maskelyne gemessen worden (Journ. of the Chem. Soc. 1877 (1) 554 und ebendort 1878 (1) 80). Die von Maskelyne gefundenen Werte sind in der Tabelle beigefügt. Übrigens ist bei Maskelyne der Winkel $a : k = 100 : 101$ irrtümlich zu 38° statt 58° angegeben und im Referat in Groth's Zeitschrift (5,643) auch das Axenverhältnis unter Zugrundelegung des falschen Winkels berechnet worden, ebenso wie der Winkel $m : k = 110 : 101$ fälschlich zu $53\frac{1}{2}°$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}87389 : 1 : 0{,}36669$$
(fälschlich = 0,8678 : 1 : 0,9083 Maskelyne)
$$\beta = 79° 6'$$
($\beta = 79° 1'$).

Beobachtete Formen: $a = (100)\infty\breve{P}\infty$

$c = (00)10P$	$d = (\bar{1}01)\breve{P}\infty$
$k = (101)-\breve{P}\infty$	$m = (110)\infty P$
$o = (\bar{1}21)2\breve{P}2$	$q = (121)-2\breve{P}2$.

	Berechnet	Beobachtet	Maskelyne
$m : m = 110 : 1\bar{1}0 =$	81° 16′	—	80° 50′—81°
$m : a = 110 : 100 =$	40° 38′	40° 37′	
$a : c = 100 : 001 =$	79° 6′	79° 5′	79° —79° $2\frac{1}{2}$′
$c : d = 001 : \bar{1}01 =$	24° 7′	24° 8′	24° 4 —24° 8′
$d : a = 10\bar{1} : 100 =$	—	*76° 47′	
$a : k = 100 : 101 =$	58° $12\frac{1}{2}$′	58° 30′ app.	
$k : c = 101 : 001 =$	20° $53\frac{1}{2}$′	20° 30′ app.	
$c : m = 001 : 110 =$	—	*81° 45′	81° —81° 2

	Berechnet	Beobachtet	Maskelyne
$m : d = 110 : \bar{1}01 =$	—	*80° 1′	79° 58′—81° 10′
$o : o = \bar{1}21 : \bar{1}\bar{2}1 =$	71° 3′	—	
$o : c = \bar{1}21 : 001 =$	42° 1½′	41° 56′	
$o : a = 12\bar{1} : 100 =$	79° 16½′	79° 30′	
$o : m = 12\bar{1} : 110 =$	58° 41½′	58° 44′	
$m : o = 110 : \bar{1}21 =$	76° 16½′	76° 26′	
$o : q = \bar{1}21 : 121 =$	37° 13½′	37° 18′	
$q : a = 121 : 100 =$	63° 30′	63° 12′	
$q : q = 121 : 1\bar{2}1 =$	64° 16′	64° 13′	
$q : c = 121 : 001 =$	37° 42½′	—	
$q : d = 121 : \bar{1}01 =$	53° 13′	53° 17	
$q : m = 121 : 110 =$	46° 46′	46° 46′	

Die farblosen Krystalle sind stets tafelförmig nach der Querfläche a (100), bald mehr nach der Queraxe, bald mehr nach der Vertikalen gestreckt. Fig. 2 und 3.

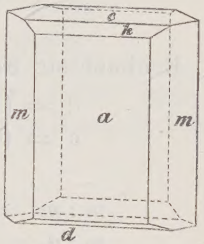

Fig. 2.

Die von Maskelyne angegebene Spaltbarkeit konnte nur höchst unvollkommen wahrgenommen werden.

An den Rechtskrystallen scheint q (121) zu einer einseitigen Ausbilduug, und zwar an der rechten Seite, geneigt zu sein, an den Linkskrystallen waren nur $a\ c\ d\ m$ scharf und glänzend, die übrigen Flächen gerundet.

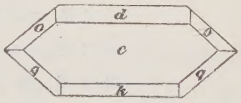

Fig. 3.

Die völlige krystallographische Übereinstimmung des Rechts- und Links-Carvoxims erhellt aus nachfolgender Vergleichstabelle:

	Rechtskryst.	Linkskryst.
$m : a = 110 : 100 =$	40° 37′	40° 33′
$a : c = 100 : 001 =$	79° 5′	79° 6′
$c : d = 001 : \bar{1}01 =$	24° 8′	24° 11′
$d : a = 10\bar{1} : 100 =$	76° 47′	76° 43′
$c : m = 001 : 110 =$	81° 49′	81° 43′
$m : d = 110 : \bar{1}01 =$	80° 1′	80° 1′.

Die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Querfläche erscheint der Mittelpunkt der Interferenzfigur am Rande des Gesichtsfeldes. Bei der Beobachtung in Öl bildet eine Mittellinie, Axe der größten Elasticität (wahrscheinlich die erste Mittellinie), mit der Normalen zur Querfläche einen Winkel von etwa 45° für *Na* im Sinne eines negativen Hemidomas.

III. Nitrosodipenten.

$C_{10}H_{15}NO.$

Schmelzpunkt 93°.

Durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen von Rechts- und Links-Carvoxim erhält man inactive, bei 93° schmelzende Krystalle, welche identisch sind mit Nitrosodipenten (Wallach, Ann. 246, 227). Der krystallographische Nachweis dieser Identität durch vorläufige Messungen des Herrn Hintze ist a. a. O. bereits erwähnt. Die genaueren Messungen folgen hier.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}85241 : 1 : 0{,}35777$$
$$\beta = 74^\circ 37'$$

Beobachtete Formen:

$a = (100)\infty\breve{P}\infty$ $\quad$ $m = (110)\infty P$

$c = (001)0P$ $\quad$ $x = (\bar{1}01)+\breve{P}\infty.$

		Berechnet	Beobachtet
$m : m$	$= 1\bar{1}0 : 110$	$= 78^\circ 50'$	—
$m : a$	$= 110 : 100$	$=$ —	$*39^\circ 25'$
$m : c$	$= 110 : 001$	$= 78^\circ 10\frac{1}{2}'$	$78^\circ 9'$
$c : a$	$= 001 : 100$	$=$ —	$*74^\circ 37'$
$c : x$	$= 001 : \bar{1}01$	$= 24^\circ 29'$	$24^\circ 29'$
$a : x$	$= 100 : 10\bar{1}$	$=$ —	$*80^\circ 54'$
$x : m$	$= 10\bar{1} : 110$	$= 82^\circ 59'$	$82^\circ 58'.$

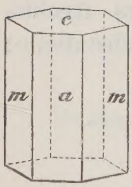

Fig. 4.

Die Krystalle, fast farblos, sind tafelartig nach a (100) ausgebildet und nach der Vertikalen gestreckt. Fig. 4. Dieselben zeigen eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach c(001).

Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene. Eine Mittellinie, Axe der größten Elasticität, fast genau senkrecht zu c(001).

	Li	*Na*	*Tl*
$2Ha$	$= 93^\circ 6'$	$95^\circ 4'$	$96^\circ 18.$

Bei diesem Winkel in Öl konnten die Axen in Luft nicht mehr austreten. Die krystallographische Identität des Nitrosodipenten mit dem inaktiven Carvoxim zeigt nachstehende kurze Vergleichstabelle:

		Nitrosodip.	Carvoxim
$m : a$	$= 110 : 100$	$= 39^\circ 25'$	$39^\circ 26'$
$m : c$	$= 110 : 001$	$= 78^\circ 9'$	$78^\circ 9'$
$c : a$	$= 001 : 100$	$= 74^\circ 37'$	$74^\circ 34'.$

Beachtenswert sind die krystallographischen Beziehungen zwischen dem inaktiven Carvoxim (Nitrosodipenten) und seinen Komponenten, dem Rechts- und Links-Carvoxim, wie besonders aus den Axenverhältnissen ersichtlich ist.

	$a : b : c$
Rechts- und Links-Carvoxim	0,87389 : 1 : 0,36669
Inaktives Carvoxim	0,85241 : 1 : 0,35777

Wegen der ziemlich verschiedenen Axenschiefen sind die hierdurch beeinflußten Krystallwinkel auch ziemlich verschieden.

		Rechts- u. Links-Carv.	Inaktiv.-Carv.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	$81^0\,16'$	$78^0\,50'$
$m : a$	$= 110 : 100 =$	$40^0\,38'$	$39^0\,25'$
$m : c$	$= 110 : 001 =$	$81^0\,45'$	$78^0\,9'$.

Es liegen hier analoge Beziehungen vor, wie solche auch bei den Tetrabromiden des Limonens und Dipentens von Herrn C. Hintze (Groth's Zeitschrift 10, 256) constatiert wurden.

IV. Nitrosoterpen [Nitrosopinen] aus Rechts- und Links-Pinen.

$C_{10}H_{15}NO$.

Das aus Rechts- und Links-Pinen gewonnene*) Nitrosoterpen wurde auch bereits von Tilden dargestellt und von Maskelyne gemessen (Proc. Kryst. Soc. Phil. Mag. 1879 (5) 7, 129–133). Maskelyne glaubte eine, wenn auch geringe, Verschiedenheit der Krystalle des aus amerikanischem und gewöhnlichem Terpentin gewonnenen Nitrosoterpen einerseits und den Krystallen aus französischem und Juniperusöl andererseits konstatieren zu müssen. Die betreffenden Werte sind in dem Folgenden unter Maskelyne I und II beigefügt. Die vorliegenden Krystalle von Rechts- und Linkspinen sind zweifellos krystallographisch gleich, die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze; jedoch ist zu bemerken, daß das Klinodoma $(011)\breve{P}\infty$ nur an den Krystallen aus Linkspinen beobachtet werden konnte.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}3948 : 1 : 0{,}88127$$
$$\beta = 70^0\,12'.$$

Beobachtete Formen: $p = (111)-P$

$m = (110)\infty P$	$b = (010)\infty\breve{P}\infty$
$c = (001)0P$	$k = (011)\breve{P}\infty$ nur an Linksp.

*) Wallach, Annalen der Chemie 252, 133.

		Berechnet	Beobachtet
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	—	*105° 23
$m : b$	$= 110 : 010 =$	37° 18½′	37° 38½′
$m : p$	$= 110 : 111 =$	—	*38° 7′
$p : c$	$= 111 : 001 =$	—	*40° 2′
$c : m$	$= 001 : 110 =$	78° 9′	78° 9′
$p : b$	$= 111 : 010 =$	58° 29′	58° 27′
$p : p$	$= 111 : 1\bar{1}1 =$	63° 2′	63° 6′
$p : m$	$= 111 : 110 =$	87° 26′	87° 16′
$p : k$	$= 111 : 011 =$	22° 37′	22° 34′
$k : b$	$= 011 : 010 =$	50° 20′	50° 38′
$k : c$	$= 011 : 001 =$	39° 40′	39° 22′
$k : k$	$= 011 : 0\bar{1}1 =$	79° 20′	78° 44′
$k : m$	$= 011 : 110 =$	48° 15½′	48° 32′
$m : k$	$= 110 : 01\bar{1} =$	69° 32′	69° 27′.

Die farblosen Krystalle sind säulenförmig nach der Vertikalen ausgebildet und zeigen deutliche Spaltbarkeit nach $c(001)$. Fig. 5.

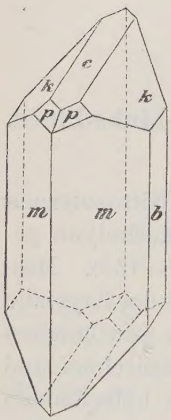

Fig. 5.

Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene.

Die Identität der aus Rechts- und Linkspinen gewonnenen Krystalle geht aus der nachfolgenden Vergleichstabelle zur Genüge hervor:

		Linkspräp.	Rechtspräp.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	105° 23	105° 40′
$m : p$	$= 110 : 111 =$	38° 7′	38° 2′
$p : c$	$= 111 : 001 =$	40° 2′	40° 13′
$c : m$	$= 001 : 110 =$	78° 9′	78° 15′
$p : b$	$= 111 : 010 =$	58° 27′	58° 30′
$p : p$	$= 111 : 1\bar{1}1 =$	63° 6′	63°, 0′
$p : m$	$= 111 : 110 =$	87° 16′	86° 57′.

Maskelyne.

		I.	II.
$m : m$	$= 110 : \bar{1}10 =$	73° 52′	74° 19
$a : c$	$= 100 : 001 =$	70° 19′	—
$m : c$	$= 110 : 001 =$	—	78° 16½
$p : p$	$= 111 : 1\bar{1}1 =$	64° 35′	63½° appr.
$p : a$	$= 111 : 100 =$	52° 28′	—
$k : m$	$= 011 : \bar{1}10 =$		67° 30—70°.

Die Krystalle des Nitrosopinens zeigen Beziehungen zu denen des Nitrosodipentens in der Gleichheit einer prismatischen Zone:

Nitrosodip.		Nitrosopin.
$m : m = 1\bar{1}0 : 1\bar{1}\bar{0} = 78^0\,50'$		$79^0\,20 = q : q = 011 : 0\bar{1}1$
$m : a = 110 : 100 = 39^0\,25'$		$39^0\,40 = q : c = 011 : 001.$

V. Rechts- und Links-Limonen-α-Nitrol-Piperidid.

$C_{10}H_{16}.\ NO.\ NC_5H_{10}.$

Schmelzpunkt 94°.

Versetzt man Rechts- resp. Links-α-Limonen Nitrosochlorid mit Piperidin und Alkohol, so bilden sich bei gelindem Erwärmen und Umschütteln die Piperidinbasen, welche sich durch Zusatz von Wasser zur Reaktionsflüssigkeit niederschlagen lassen. Jede der beiden Verbindungen erweist sich als ein Gemisch von α und β Piperidid. Als Trennungsmittel dient Petroleumäther, in welchem die α-Verbindung sehr leicht, die β-Verbindung schwer löslich ist.*)

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}82973 : 1 : 0{,}77475.$$

Beobachtete Formen:

$m = (110)\infty P$	$n = (210)\infty \breve{P}2$
$b = (010)\infty \breve{P}\infty$	$q = (011)\breve{P}\infty$
$r = (023)\frac{2}{3}\breve{P}\infty$	$s = (013)\frac{1}{3}\breve{P}\infty.$

	Berechnet.	Beobachtet.
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	$= 79^0\,22'$	$79^0\,16'$
$m : n = 110 : 210$	$= 17^0\,9'$	$16^0\,30'$
$n : n = 210 : 2\bar{1}0$	$= 45^0\,4'$	—
$m : b = 110 : 010$	$=$ —	$*50^0\,19'$
$n : b = 210 : 010$	$= 67^0\,28'$	—
$b : q = 010 : 011$	$= 52^0\,24'$	$52^0\,25'$
$q : r = 011 : 023$	$= 10^0\,17'$	$9^0\,52'$
$b : r = 010 : 023$	$= 62^0\,41'$	$62^0\,23'$
$s : r = 013 : 023$	$= 12^0\,50'$	$12^0\,53'$
$b : s = 010 : 013$	$= 75^0\,31'$	$75^0\,16'$
$m : q = 110 : 011$	$=$ —	$*67^0\,4'$
$m : r = 110 : 023$	$= 72^0\,57'$	$72^0\,24'$
$m : s = 110 : 013$	$= 80^0\,49'$	—
$n : q = 210 : 011$	$= 76^0\,24\frac{1}{2}'$	—
$n : r = 210 : 023$	$= 79^0\,49'$	—
$n : s = 210 : 013$	$= 84^0\,28\frac{1}{2}'$	—

*) Wallach, Annalen der Chemie 252, 114.

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind stets säulenförmig nach der Prismenzone ausgebildet, meist sowohl nach dieser als nach der domatischen Zone stark gestreift, weshalb viele Winkel ziemliche Abweichungen ergaben. Fig. 6. Die besten Krystalle, welchen auch die Fundamentalwinkel entnommen wurden, fanden sich im Linkslimonenpräparat.

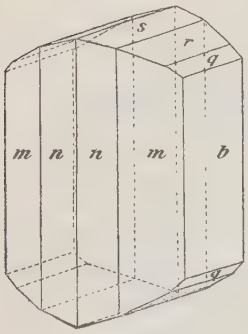

Fig. 6.

Die krystallographische Übereinstimmung zwischen Links- und Rechtskrystallen war übrigens zweifellos, wie nachstehende Vergleichstabelle zeigt:

	Rechtskryst.	Linkskryst.
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	$= 79^0\,17'$	$79^0\,16'$
$m : n = 110 : 210$	$= 16^0\,23'$	$16^0\,30'$
$b : q = 010 : 011$	$= 52^0\,3'$	$52^0\,25'$.

Die Enantiomorphie konnte natürlich an den beobachteten Formen nicht zum Ausdruck gelangen, weshalb also eine krystallographische Unterscheidung der Rechts- und Linkskrystalle zunächst nicht möglich ist.

Auch in optischer Beziehung verhielten sich beide Präparate vollkommen gleich. Ebene der optischen Axen $b(010)$, erste Mittellinie Axe a, Axe der kleinsten Elasticität. Doppelbrechung schwach und positiv.

	Rechtspräp.	Linkspräp.
$2Ha$ für Na	$= 65^0\,17'$	$65^0\,22'$
$2E$	$= 104^0\,41'$	$104^0\,51'$.

Die Dispersion für verschiedene Farben ist so gering, daß die betreffenden Einstellungen nicht genau genug waren.

VI. Rechts- und Links-Limonen-β-Nitrol-Piperidid.

$C_{10}H_{16}.\ NO.\ NC_5H_{10}.$

Schmelzpunkt 110—111°.

In Bezug auf die Darstellung vergl. die α-Verbindung.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}6328 : 1 : 0{,}41421$$
$$\beta = 77^0\,40'.$$

Beobachtete Formen:

$m = (110)\infty P$	$b = (010)\infty\breve{P}\infty$
$q = (011)\breve{P}\infty$	$n = (230)\infty\breve{P}\frac{3}{2}$.

	Berechnet.	Beobachtet.
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	$= 61^0\,6'$	$61^0\,6'$
$b : m = 010 : 110$	$=$ —	$*59^0\,27'$
$m : n = 110 : 230$	$= 10^0\,58$	—
$n : b = 230 : 010$	$= 48^0\,29'$	$48^0\,24'$
$n : n = 230 : 2\bar{3}0$	$= 83^0\,2'$	—
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	$= 42^0\,24'$	$42^0\,24'$
$q : b = 011 : 010$	$=$ —	$*68^0\,48'$
$q : m = 011 : \bar{1}10$	$=$ —	$*84^0\,24'$
$n : q = 230 : 011$	$= 67^0\,6'$	—
$q : n = 011 : \bar{2}30$	$= 84^0\,46'$	—

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind stets tafelartig nach der Symmetrieebene ausgebildet und meist nach der Vertikalen gestreckt. Fig. 7. Die Krystalle sind fast stets Zwillinge nach (100) und ganz in der Weise der sogenannten Karlsbader Zwillinge des Feldspaths verwachsen. Bei denjenigen Zwillingen, welche beide Prismen zeigen, pflegt jedes derselben in der Weise einseitig ausgebildet zu sein, daß an der einen Seite die Fläche von m (110) und an der andern Seite die Fläche von n (230) einspringende Winkel bilden.

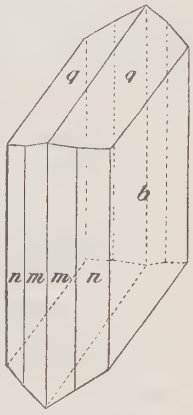

Fig. 7.

Die Krystalle besitzen keine deutliche Spaltbarkeit.

Eine optische Auslöschungsrichtung bildet in der Symmetrieebene mit der Vertikalen einen Winkel von 33° im Sinne eines negativen Hemidomas. Eine genauere optische Untersuchung wurde durch die Zwillingsbildung verhindert.

Die Krystalle des aus Rechts-Limonen dargestellten Präparats waren vollständig mit denen des aus Links-Limonen dargestellten Präparats übereinstimmend, wie nachstehende Vergleichstabelle erkennen lässt:

	Rechtspräp.	Linkspräp.
$b : m = 110 : 010$	$= 59^0\,31'$	$59^0\,37'$
$q : b = 011 : 010$	$= 68^0\,47'$	$68^0\,41'$
$q : m = 011 : \bar{1}10$	$= 84^0\,23'$	$84^0\,25'$.

VII. Rechts- und Links-Limonen-α-Nitrolanilid aus Rechts- und Links-Limonen-Nitrosochlorid.

$C_{10}H_{16}.NO.NHC_6H_5.$

Schmelzpunkt 112°—113°.

Erwärmt man ein Gemisch von α-Limonen-Nitrosochlorid mit Anilin und Alkohol, so entsteht bei der Reaktion ein Gemisch von 2 Aniliden, welche Wallach*) als α- und β-Anilid unterscheidet. Das als dicke syrupöse Masse erscheinende Rohprodukt wird mit konzentrierter Salzsäure angerieben, wobei die β-Verbindung in Lösung geht und die α-Verbindung als feste Masse im Rückstand bleibt und mit viel kochendem Wasser aufgenommen und filtriert wird. Das aus dem erkaltenden Filtrat auskrystallisierte Salz wird mit Ammoniak übergossen und die ausgeschiedene Base mit Methylalkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisiert die α-Verbindung.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}85459 : 1 : 1{,}1499$$
$$\beta = 73^\circ 0'.$$

Beobachtete Formen:

$a = (100)\infty\breve{P}\infty$	$c = (001)0P$
$b = (010)\infty\breve{P}\infty$	$m = (110)\infty P$
$q = (011)\breve{P}\infty$	$x = (\bar{1}01)\breve{P}\infty.$

	Berechnet.	Beobbchtet.
$m : m = 110 : 1\bar{1}0 =$	—	*78° 31′
$m : a = 110 : 100 =$	39° 15½′	—
$m : b = 110 : 010 =$	50° 44½′	—
$m : c = 110 : 001 =$	76° 55′	76° 54′
$c : a = 001 : 100 =$	—	*72° 59′
$a : q = 100 : 011 =$	78° 39′	78° 37′
$q : q = 011 : 0\bar{1}1 =$	95° 26′	95° 27′
$c : q = 001 : 011 =$	—	*47° 43′
$q : m = 011 : 110 =$	51° 39′	51° 22′
$q : m = 011 : \bar{1}10 =$	71° 35′	71° 30′
$m : x = 110 : 10\bar{1} =$	55° 1½′	—
$x : q = \bar{1}01 : 011 =$	73° 19½′	
$x : c = 101 : 001 =$	64° 45½′	
$x : a = 101 : 100 =$	42° 14½′	—

*) Wallach, Annalen der Chemie 252, 118.

Die durchsichtigen, farblosen bis schwachgelblichen Krystalle sind tafelartig nach a(100) ausgebildet, meist gestreckt nach der Vertikalen; c(001) und q(011) in wechselnder Ausdehnung. Die Flächen x($\bar{1}$01) waren an den Krystallen des aus Rechts-Limonen-Nitrosochlorid gewonnenen Präparats nur selten und schmal, an denen des aus Links-Limonen-Nitrosochlorid hergestellten aber häufig größer als c(001) ausgebildet. Fig. 8.

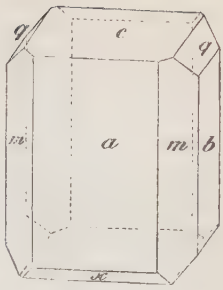

Fig. 8.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; eine optische Axe tritt nahezu senkrecht zur Querfläche a(100) aus. Die erste Mittellinie bildet mit der Basis im Sinne eines negativen Hemidomas einen Winkel von 52° für *Na*.

Die aus Rechts- und Links-Limonen-Nitrosochlorid gewonnenen α-Nitrolanilide sind krystallographisch völlig identisch, wie folgende Vergleichstabelle der wichtigsten Winkel zeigt.

		Rechts-Präp.	Links-Präp.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	78° 32′	78° 30′
$m : c$	$= 110 : 001 =$	76° 54′	76° 54′
$c : a$	$= 001 : 100 =$	72° 59′	73° 01′
$a : q$	$= 100 : 011 =$	78° 37′	78° 38′
$q : q$	$= 011 : 0\bar{1}1 =$	95° 27′	95° 26′
$q : m$	$= 011 : 110 =$	51° 22′	51° 42′
$q : m$	$= 011 : \bar{1}10 =$	71° 30′	71° 40′

VIII. Benzoylverbindung aus α-Rechts-Limonen-Nitrosochlorid.

Die Verbindung entsteht aus Limonen-Nitrosochlorid und Benzoylchorid.*)

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}79322 : 1 : 0{,}51320.$$

Beobachtete Formen: $b = (010)\infty\breve{P}\infty$

$m = (110)\infty P$ $\quad$ $r = (011)\breve{P}\infty$

$q = (012)\frac{1}{2}\breve{P}\infty$ $\quad$ $s = (032)\frac{3}{2}\breve{P}\infty$.

		Berechnet.	Beobachtet.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	76° 41′	—
$m : b$	$= 110 : 010 =$	51° 34′	51° 45′
$b : q$	$= 010 : 012 =$	75° 36½′	75° 27′
$r : b$	$= 011 : 010 =$	—	*62° 50′

*) Mit der genaueren chemischen Untersuchung ist Herr Wallach noch beschäftigt.

	Berechnet.	Beobachtet.
$r : m = 011 : 1\bar{1}0$	= —	*73° 31′
$b : s = 010 : 032$	= 52° 25′	52° 21′
$q : m = 012 : 1\bar{1}0$	= 81° 7′	81° 11′
$m : s = 1\bar{1}0 : 032$	= 67° 44′	67′ 38′.

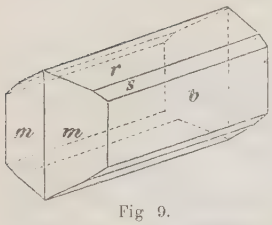

Fig. 9.

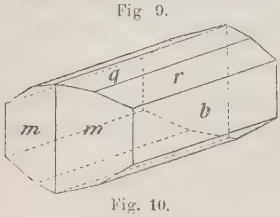

Fig. 10.

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind dick tafelig nach $b\,(010)$ ausgebildet und teils nach der Vertikalen, teils nach der Brachydiagonalen gestreckt. Alle Krystalle zeigen das Doma $r\,(011)$, dagegen trat von den andern beiden Domen immer nur je eines zur Kombination hinzu. Fig. 9 u. 10.

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen ist die Querfläche 100, die erste Mittellinie b Axe der größten Elasticität.

IX. Rechts- und Links-Pinen-Nitrolbenzylamin.

$C_{10}H_{16}NONHCH_2C_6H_5$.

Schmelzpunkt 122°—123°.

Erwärmt man Rechts- oder Links-Pinen-Nitrosochlorid mit 2 Mol. Benzylamin in alkoholischer Lösung, so tritt schnell die chemische Umsetzung ein. Nach beendeter Reaktion krystallisiert aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit sehr bald die Base aus.*)

Krystallsystem: Rhombisch-Hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0{,}85912 : 1 : 0{,}94228.$$

Beobachtete Formen:

$m = (110)\infty P$	$o = (111)P$
$c = (001)0P$	$o' = (1\bar{1}\bar{1})—P.$

	Berechnet.	Beobachtet.
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	= —	*81° 20′
$m : o = 110 : 111$	= —	*34° 40′
$c : o = 001 : 111$	= 55° 20′	55° 20′
$[b : o = 010 : 111$	= 57° 35′]	—

*) Wallach, Annalen der Chemie 252, 131.

		Berechnet.	Beobachtet.
$c : m$	$= 111 : 110 =$	$82^0\,52'$	$82^0\,52'$
$[a : o$	$= 110 : 111 =$	$51^0\,24]$	—
$o : o'$	$= 111 : 1\bar{1}1 =$	$64^0\,49'$	—
$o : o'$	$= 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	$110^0\,40'$	—
$o : o'$	$= 111 : \bar{1}11 =$	$77^0\,11\frac{1}{2}'$	—

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind meist prismatisch nach der Vertikalen ausgebildet. Fig. 11 und 12. Am Ende tritt die Pyramide stets nur mit einer sphenoidischen Hälfte auf, entweder rechts oder links, ohne daß jedoch dieser Charakter sich nach der Herkunft des Präparats aus Rechts- oder Linkspinen richtete. Vielmehr wurden an beiden Präparaten Rechts- und Linkskrystalle beobachtet, zuweilen sogar solche verschiedenen Charakters in kleinen Krystallgruppen vereinigt. Ein Zusammenauftreten beider Sphenoide wurde an keinem Individuum beobachtet. Die Basis c (001) wurde nur selten beobachtet.

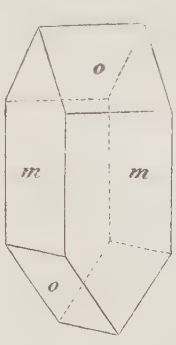

Fig. 11.

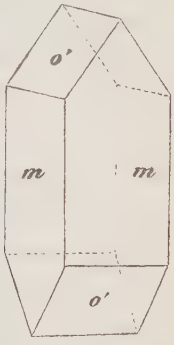

Fig. 12.

In Bezug auf die Krystallwinkel herrschte auch vollkommene Übereinstimmung an beiden Präparaten aus Rechts- und Links-Pinen, wie nachstehende Messungen an guten Krystallen zeigen:

		Rechtspräp.	Linkspräp.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	$81^0\,20'$	$81^0\,15'$
$m : o$	$= 110 : 111 =$	$34^0\,40'$	$44^0\,44'$.

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde an den Krystallen nicht beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen ist die Basis. Erste Mittellinie die Brachydiagonale, Axe der kleinsten Elasticität. Eine Platte nach a (100) des Rechtspräparats ergab für:

	Na
$2Ha$	$= 56^0\,35'$
$2E$	$= 88^0\,9'$.

Die Dispersion der Axen für die verschiedenen Farben war so gering, daß die Einstellungen nicht genügende Sicherheit boten, doch scheint $\rho < v$ zu sein.

Die Krystalle des Linkspräparats waren zum Schleifen zu dünn.

X. α-Dipenten-Nitrolbenzylamin.

$C_{10}H_{16}.\ NO.\ NH.\ CH_2C_6H_5.$

Schmelzpunkt 109°—110°.

Schmilzt man rechts- und linksdrehendes α-Limonen-Nitrolbenzylamin, so vereinigen sich die beiden Körper zu α-Dipenten-Nitrolbenzylamin.*)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}77227 : 1 : 0{,}36393$$
$$\beta = 78^\circ 29'.$$

Beobachtete Formen:

$m = (110)\infty P$ $\quad$ $c = (001)0P$

$o = (\bar{1}11)P$ $\quad$ $b = (010)\infty\breve{P}\infty.$

		Berechnet.	Beobachtet.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0$	$= 74^\circ 28'$	$74^\circ 28'$
$m : b$	$= 110 : 010$	$= 52^\circ 46'$	$52^\circ 46'$
$m : c$	$= 110 : 001$	$=$ —	$*80^\circ 51'$
$c : o$	$= 001 : \bar{1}11$	$=$ —	$*42^\circ 47'$
$o : b$	$= \bar{1}11 : 010$	$= 70^\circ 40\frac{1}{2}'$	$70^\circ 47'$
$o : o$	$= \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	$= 38^\circ 39'$	$38^\circ 43'$
$o : m$	$= 11\bar{1} : 110$	$=$ —	$*66^\circ 22'$
$m : o$	$= 110 : \bar{1}11$	$= 89^\circ 55\frac{1}{2}'$	$89^\circ 54'.$

Die farblosen vollkommen durchsichtigen Krystalle sind nach der Vertikalen gestreckt und meist nach einer Prismenfläche tafelförmig ausgebildet. Die Flächen c (001) und o ($\bar{1}11$) treten in wechselndem Ausdehnungsverhältnis auf. Fig. 13.

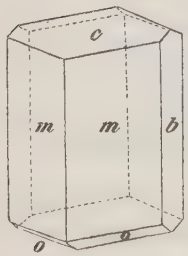

Fig. 13.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; in derselben bildet die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, mit der Vertikalen einen Winkel von etwa 18° für gelbes Licht im Sinne eines negativen Hemidomas. Doppelbrechung positiv und ziemlich stark. Eine Platte, ungefähr senkrecht zur ersten Mittellinie, ergab für:

	Li	*Na*	*Tl*
$2Ha =$	$71^\circ 53'$	$71^\circ 34'$	$71^\circ 20'$

folglich:

$$2E = 108^\circ 34' \quad 108^\circ 14' \quad 108^\circ 5'.$$

*) Wallach, Annalen der Chemie 252, 127.

XI. Sylvestren-Nitrolbenzylamin.

$C_{10}H_{16}.\ NO.\ NH.\ C_7H_7.$

Schmelzpunkt 71°.

Die Darstellung des Sylvestren-Nitrolbenzylamin erfolgt ganz analog derjenigen des Pinen-Nitrolbenzylamin durch Erwärmen von Sylvestren-Nitrosochlorid mit Benzylamin in alkoholischer Lösung. Das entstehende Rohprodukt reinigt man, indem man es in Essigsäure löst und mit Äther ausschüttelt. Die aus der rückständigen Lösung durch Ammoniak gefällte Nitrolaminbase wird aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.*)

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}70238 : 1 : 0{,}43482.$$

Beobachtete Formen: $b = (010)\infty\breve{P}\infty$

$m = (110)\infty P$ $\quad q = (011)\breve{P}\infty.$

		Berechnet.	Beobachtet.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0$	$= 70°\,10'$	$70°\,2'$
$m : b$	$= 110 : 010$	$= 54°\,55'$	$54°\,59'$
$b : q$	$= 010 : 011$	$=$ —	$*66°\,30'$
$q : q$	$= 011 : 0\bar{1}1$	$= 47°$	$46°\,49'$
$q : m$	$= 011 : 110$	$=$ —	$*76°\,45'.$

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind tafelförmig nach b (010) ausgebildet und teils nach der Vertikalen, teils nach der Brachydiagonale gestreckt. Fig. 14 und 15.

Die Ebene der optischen Axen ist die Basis (001), die erste Mittellinie a Axe der kleinsten Elasticität. Doppelbrechung schwach und positiv.

An einer Krystallplatte nach b (010) wurde gemessen:

$2Ha = 112°\,16'$ für $Na.$

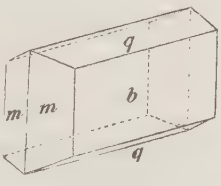

Fig. 14.

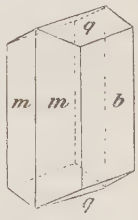

Fig. 15.

Bei diesem Winkel in Öl konnten die Axen in Luft nicht mehr austreten.

Die Dispersion für verschiedene Farben ist äusserst gering. Spaltbar nach b (010).

XII. Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid.

$C_{10}H_{17}Cl.\ NO.\ NH.\ C_6H_5.$

Schmelzpunkt 135°—136°.

Übergießt man Hydrochlor-Limonen-Nitrosat $C_{10}H_{17}Cl.N_2O_4$ mit Anilin und Alkohol, so tritt nach kurzem Erwärmen eine starke

*) Wallach, Annalen der Chemie 252, 135.

Reaktion ein, während welcher alles Nitrosat verschwindet. Aus der klaren hellgelben Flüssigkeit krystallisieren die Krystalle des Nitrolanilids aus.*)

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}71036 : 1 : 1{,}0351$$

Winkel der Axen und Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts.

$$\begin{aligned} \alpha &= 101^0\ 9' \\ \beta &= 103^0\ 4' \\ \gamma &= 78^0\ 22' \\ A &= 98^0\ 54' \\ B &= 101^0\ 13' \\ C &= 80^0\ 29'. \end{aligned}$$

Beobachtete Formen: $c = (001)0P$

$m = (110)\infty P$ $\quad$ $n = (1\bar{1}0)\infty' P$

$o = (132)\frac{3}{2}\breve{P}3$ $\quad$ $x = (\bar{1}01),\bar{P},\infty$

$r = (1\bar{3}2)\frac{3}{2}'\breve{P}3$ $\quad$ $s = (11\bar{2})\frac{1}{2}P,$

$t = (131)3\breve{P}'3$

	Berechnet.	Beobachtet.
$c : x = 001 : \bar{1}01 =$	—	*63° 26′
$c : m = 001 : 110 =$	74° 20′	74° 26′
$c : n = 001 : 110 =$	—	*86° 16′
$[m : a = 110 : 100 =$	38° 13′]	—
$[m : b = 110 : 010 =$	61° 18′]	—
$m : n = 110 : 110 =$	70° 8½′	70° 25′
$m : x = 110 : \bar{1}01 =$	56° 48′	57° 6′
$[x : a = \bar{1}01 : 100 =$	37° 47′]	—
$[x : b = \bar{1}01 : 010 =$	75° 40′]	—
$x : n = \bar{1}01 : 110 =$	—	*42° 50′
$x : o = \bar{1}01 : 132 =$	—	*83°
$o : m = 132 : 110 =$	40° 12′	39° 54′
$o : n = 132 : 1\bar{1}0 =$	99° 21′	99° 23′
$c : o = 001 : 132 =$	—	*48° 16′
$o : x = 132 : \bar{1}01 =$	83° 20′	83° 2′
$[o : b = 132 : 010 =$	40° 30′]	—
$[o : a = 132 : 100 =$	71° 12′]	—
$o : r = 132 : 1\bar{3}2 =$	82° 14′	—
$r : c = 1\bar{3}2 : 001 =$	63° 30′	63° 22′
$[r : a = 1\bar{3}2 : 100 =$	54° 20′]	—
$[r : b = 1\bar{3}2 : 010 =$	41° 44′]	—

*) Wallach, Annalen der Chemie 245, 262.

	Berechnet.	Beobachtet.
$r : m$	$= 1\bar{3}2 : 110 = 87^0\,6'$	$87^0\,2'$
$r : n$	$= 1\bar{3}2 : 1\bar{1}0 = 32^0\,31'$	$32^0\,29'$
$r : x$	$= 132 : \bar{1}01 = 75^0\,21'$	$75^0\,21'$
$x : s$	$= \bar{1}01 : 11\bar{2} = 36^0\,36'$	$36^0\,46'$ app.
$s : c$	$= 11\bar{2} : 001 = 45^0\,26'$	$45^0\,6'$
$[s : b$	$= 11\bar{2} : 010 = 77^0\,32']$	—
$[s : a$	$= 11\bar{2} : 100 = 64^0\,3']$	—
$s : m$	$= 11\bar{2} : 110 = 60^0\,5'$	$60^0\,12'$
$s : n$	$= 11\bar{2} : 1\bar{1}0 = 78^0\,53'$	$78^0\,40'$
$s : o$	$= 11\bar{2} : 132 = 91^0\,15'$	$91^0\,21'$
$s : r$	$= 11\bar{2} : 1\bar{3}2 = 46^0\,22'$	—
$s : t$	$= 11\bar{2} : 131 = 75^0\,33'$	$75^0\,42'$
$t : m$	$= 131 : 110 = 39^0\,9'$	$39^0\,50'$ app.
$t : n$	$= 131 : 1\bar{1}0 = 73^0\,18'$	$73^0\,29'$
$t : o$	$= 131 : 132 = 45^0\,54'$	$45^0\,20'$
$t : r$	$= 131 : 132 = 53^0\,44'$	—

Die hell schwefelgelben, durchsichtigen Krystalle sind prismatisch nach m (110) und n ($1\bar{1}0$) ausgebildet. Fig. 16. Unter den Flächen c (001) und x ($\bar{1}01$) vorherrschend, die übrigen zurücktretend, aber, wenn auch klein, mit genügender Sicherheit bestimmbar und überdies in ihren Symbolen durch Zonenverbände gewährleistet, nämlich durch die Zonen $n\ r\ s\ x$ und $m\ c\ s$, $t\ r\ m$ und $t\ c\ o$.

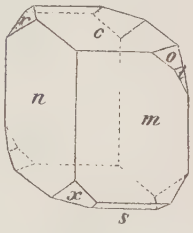

Fig. 16.

Eine deutliche Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden.

XIII. Hydrochlor-Dipenten-Nitrolanilid.

$C_{10}H_{17}.\ Cl.\ NO.\ NH.\ C_6H_5.$

Schmelzpunkt.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}70613 : 1 : 0{,}98191.$$

Winkel der Axen und der Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts.

$$\alpha = 101^0\,6'$$
$$\beta = 102^0\,39'$$
$$\gamma = 78^0\,18'$$
$$A = 98^0\,55'$$
$$B = 100^0\,44\tfrac{1}{2}'$$
$$C = 80^0\,21'$$

Beobachtete Formen: $c = (001)0P$

$m = (110)\infty P'$ $\quad n = (1\bar{1}0)\infty' P$

$o = (132)\frac{3}{2}\breve{P}'3$ $\quad x = (\bar{1}01),\bar{P},\infty.$

	Berechnet.	Beobachtet.
$n : m = 1\bar{1}0 : 110 =$	—	*69° 53′
$[b : m = 010 : 110 =$	61° 32′]	—
$[b : n = 010 : 1\bar{1}0 =$	48° 36′]	—
$c : m = 001 : 110 =$	—	*74° 41′
$c : n = 001 : 1\bar{1}0 =$	—	*86° 35′
$c : x = 001 : \bar{1}01 =$	—	*61° 46½′
$[a : x = 100 : 10\bar{1} =$	40° 52½′]	—
$[b : x = 0\bar{1}0 : \bar{1}01 =$	75° 33′]	—
$m : x = 110 : 10\bar{1} =$	57° 33½′	57° 44′
$n : x = 1\bar{1}0 : 10\bar{1} =$	—	*43° 35′
$o : x = 132 : \bar{1}01 =$	82° 35′	82° 40′
$c : o = 001 : 132 =$	47° 19½′	47° 57′ app.
$[o : a = 10\bar{1} : 100 =$	69° 11′]	—
$m : o = 110 : 132 =$	40° 59′	—

Die hell schwefelgelben durchsichtigen Krystalle sind prismatisch nach m (110) und n (1$\bar{1}$0) ausgebildet. c (001) und x ($\bar{1}$01) meist im Gleichgewicht. Fig. 17. Die Fläche o (132) stets nur untergeordnet.

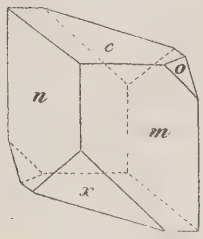

Fig. 17.

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Krystalle waren nach keiner Richtung genügend tafelförmig ausgebildet, um genauere optische Bestimmungen zu gestatten, zum Schleifen aber zu klein.

Abgesehen von dem größeren Flächenreichtum der Krystalle des Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilin ist der Habitus der Krystalle dieses und jenes Körpers durchaus derselbe, auch sind die Winkel in den meisten Zonen nahezu übereinstimmend. Eine beträchtliche Abweichung findet nur in der Zone um die Makrodiagonale statt:

$c : x = 001 : \bar{1}01 = 63° 26′$ in der Limonen-Verbindung und 61° 46½′ an den meisten Krystallen, höchster Grenzwert 62° 2′ bei der Dipenten-Verbindung. Es muß aber bemerkt werden, daß sich bei dem Dipenten-Präparat ein einzelner Krystall fand, welcher jenen Winkel an der einen Seite = 63° 25′ und an der andern Seite = 63° 26′ aufwies. Es muß hiernach unentschieden bleiben, ob die Limonen- und Dipenten-Verbindung wirklich eine zwar kleine, aber ausgesprochene Verschiedenheit besitzen und vielleicht

jener einzelne beim Dipenten-Präparat auch ein Krystall der Limonenverbindung ist, oder ob beide Verbindungen thatsächlich identisch sind, und nur die betreffende Zone um die Makrodiagonale in ihren Winkeln Schwankungen unterworfen ist, wie dies ja, wenn auch nicht gerade häufig, vorkommt.

XIV. Hydrochlor - Limonen - Nitrol - p - toluidid.

$C_{10}H_{17}Cl.\ NO.\ NHC_6H_4CH_3.$

Schmelzpunkt 135°.

Entsprechend dem Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid bildet sich das Hydrochlor-Limonen-Nitrol-p-toluidid, wenn man Hydrochlor-Limonen-Nitrosat mit p-Toluidin und Alkohol kurze Zeit erwärmt.*)

Krystallsystem: Quadratisch.

$$a : c = 1{,}062232.$$

Beobachtete Formen:

$o = (111)P$ $\qquad$ $m = (110)\infty P.$

	Berechnet.	Beobachtet,
$o : o = 111 : 1\bar{1}1$	$= 63°\,47'$	—
$o : o = 111 : 11\bar{1}$	$=$ —	$*83°\,18'$
$o : m = 111 : 110$	$= 41°\,39'$	—

An den hellgelben, wenig durchsichtigen Krystallen herrscht die Pyramide vor, die Prismenflächen sind untergeordnet oder gar nicht ausgebildet. Fig. 18.

Doppelbrechung ziemlich stark und positiv.

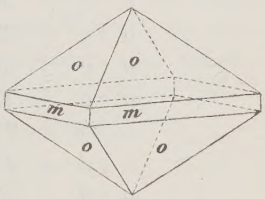

Fig. 18.

XV. Pinol-Dibromid.

$C_{10}H_{16}O.Br_2.$

Schmelzpunkt 94°.

Wird in ein gut abgekühltes Gemenge von Terpentinöl Eisessig und Äthylnitrit Salzsäure eingetragen, so entsteht neben Pinennitrosochlorid ein Gemenge von zwei Körpern. Dasselbe stellt, nachdem es mit Wasserdampf überdestilliert und von dem verunreinigenden Essigäther durch fraktionierte Destillation getrennt ist, eine zwischen 182° und 188° siedende Flüssigkeit dar. Versetzt man diese Flüssigkeit mit Eisessig, so scheiden sich, nachdem man

*) Wallach, Annalen der Chemie 245, 263.

tropfenweise bis zur Gelbfärbung Brom hinzugefügt hat, beim Verdunsten die Krystalle des Pinol-Dibromids aus und können durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther rein erhalten werden.*)

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}5700 : 1 : 1{,}5553.$$

Beobachtete Formen: $c = (001)0P$

$m = (110)\infty P$ $\quad$ $q = (011)\breve{P}\infty$

$r = (021)2\breve{P}\infty$ $\quad$ $d = (101)\bar{P}\infty$

$o = (221)2P$ $\quad$ $x = (223)\frac{2}{3}P.$

		Berechnet.	Beobachtet.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	—	*59° 22′
$q : c$	$= 011 : 001 =$	57° 15′	57° 11′
$q : q$	$= 011 : 01\bar{1} =$	65° 28′	65° 23′
$q : r$	$= 011 : 021 =$	14° 55′	14° 58′
$c : r$	$= 001 : 021 =$	72° 10′	72° 2′
$r : q$	$= 021 : 011 =$	50° 33½′	50° 53′
$m : q$	$= 110 : 011 =$	—	*65° 23′
$m : r$	$= 110 : 021 =$	61° 52½′	61° 59′
$c : d$	$= 001 : 10\bar{1} =$	69° 52′	69° 39′
$d : d$	$= 101 : 10\bar{1} =$	40° 16′	40° 13′
$d : q$	$= 101 : 011 =$	79° 16′	79° 11′
$o : o$	$= 221 : 2\bar{2}1 =$	58° 33′	58° 24′
$o : o$	$= 221 : \bar{2}21 =$	118° 10½′	—
$o : o$	$= 221 : 22\bar{1} =$	18° 5′	—
$o : c$	$= 221 : 001 =$	80° 57′	80° 55′
$o : m$	$= 221 : 1\bar{1}0 =$	59° 47′	59° 39′
$o : d$	$= 221 : 101 =$	30° 43′	30° 24′
$o : d$	$= 2\bar{2}1 : 101 =$	41° 17′	40° 42′
$o : q$	$= 221 : 011 =$	60° 14′	—
$x : x$	$= 223 : 2\bar{2}3 =$	53° 5′	53° 13′
$x : x$	$= 223 : \bar{2}23 =$	103° 15′	—
$x : x$	$= 223 : 22\bar{3} =$	51° 2′	—
$x : c$	$= 223 : 001 =$	64° 28′	64° 26′
$x : o$	$= 223 : 221 =$	16° 29′	16° 37′
$m : x$	$= 110 : 223 =$	62° 37½′	62° 28′
$x : d$	$= 223 : 101 =$	55° 24′	—
$x : q$	$= 2\bar{2}3 : 011 =$	53° 42′	53° 47′.

Die schwach gelblichen, durchsichtigen Krystalle sind dick tafelig nach der Basis (001) resp. etwas säulenförmig nach der

*) Wallach und Otto, Annalen der Chemie 253, 253.

Vertikalen ausgebildet. Das Brachydoma q (011) pflegt vor dem steileren r (021) vorzuherrschen, es scheint sogar, daß letzteres nur an einem Ende der Vertikalen vorzukommen pflegt. Fig. 19 und 20.

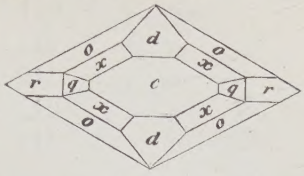

Fig. 19.

Die Ebene der optischen Axe ist die Querfläche; die erste Mittellinie c die Axe der größten Elasticität.

$$2Ha = 76^0\,45' \text{ für } Na$$
$$2E = 131^0\,21'.$$

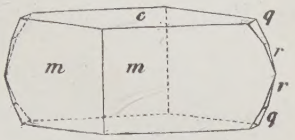

Fig. 20.

Die Dispersion für verschiedene Farben ist äußerst gering und nicht mit genügender Genauigkeit meßbar, es scheint aber, daß $v > \rho$.

XVI. Pinol-Nitrol-Piperidin.

$C_{10}H_{16}O.\ NO.\ NC_5H_{10}$.

Schmelzpunkt 154°.

Das Pinol-Nitrol-Piperidin bildet sich bei gelindem Erwärmen von 1 Mol. Pinol-Nitrosochlorid mit 2 Mol. in Alkohol gelöstem Piperidin. Versetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so fällt die Base als Flüssigkeit heraus, welche bald erstarrt und wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser gut ausgewaschen werden kann. Das Produkt wird mit warmem Alkohol umkrystallisiert.*)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0613 : 1 : 1{,}0462$$
$$\beta = 83^0\,36'.$$

Beobachtete Formen:

$c = (001)0P$ $\quad$ $m = (110)\infty P$

$o = (\bar{1}11)P$ $\quad$ $q = (011)\breve{P}\infty$.

		Berechnet.	Beobachtet.
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0$	$=$ —	*93° 3′
$m : c$	$= 110 : 001$	$= 85^0\,36'$	85° 36′
$c : o$	$= 001 : \bar{1}11$	$=$ —	*58° 4′
$o : o$	$= \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	$= 76^0\,18'$	76° 17′
$o : m$	$= 11\bar{1} : 110$	$=$ —	*36° 20′
$m : o$	$= 110 : \bar{1}11$	$= 84^0\,47'$	84° 49′
$c : q$	$= 001 : 011$	$= 46^0\,7'$	46°

*) Wallach und Otto, Annalen der Chemie 253, 263.

		Berechnet.	Beobachtet.
$q : q$	$= 011 : 0\bar{1}1$	$= 87^0\,46'$	$87^0\,42'$
$q : m$	$= 011 : 110$	$= 54^0\,58\frac{1}{2}'$	$55^0\,3'$
$m : q$	$= 110 : 0\bar{1}1$	$= 61^0\,49'$	$61^0\,37'$
$q : o$	$= 011 : \bar{1}11$	$= 35^0\,43\frac{1}{2}'$	$36^0\,8'$
$o : q$	$= \bar{1}11 : 01\bar{1}$	$= 85^0\,30'$	$85^0\,33'$.

Die farblosen Krystalle sind mehr oder weniger tafelartig nach der Basis ausgebildet und zuweilen nach einer Kante *mc* gestreckt. Die meisten Krystalle zeigen *m* (110) und *o* ($\bar{1}11$) im Gleichgewicht, seltener tritt *q* (011) untergeordnet hinzu. Fig. 21 und 22.

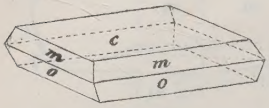

Fig. 21.

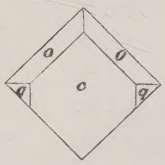

Fig. 22.

Die Krystalle zeigen eine deutliche Spaltbarkeit nach *c* (001).

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der größten Elasticität, bildet mit der Basis im Sinne eines negativen Hemidomas einen Winkel von $31^0\,43'$ für *Li*, von $34^0\,36'$ für *Na*, von $36^0\,56'$ für *Tl*. Durch die Basis tritt eine Axe nach hinten aus und zwar ist dieselbe für rot stärker zur Basisnormalen geneigt als für blau.

Vorliegende Arbeit wurde von mir im mineralogischen Institut der Universität Breslau unter Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Hintze ausgeführt.

Für das Interesse, welches derselbe der Arbeit entgegenbrachte, sowie für den wertvollen Rat, mit welchem er mich im Fortgange der Untersuchungen stets in bereitwilligster und liebenswürdigster Weise unterstützte, spreche ich demselben an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.